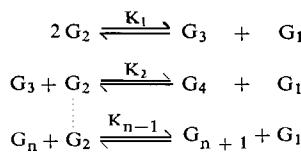
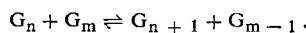


Amylomaltase katalysiert die Einstellung der Gleichgewichte



(G_1 = Glucose, G_2 = Maltose usw.). Durch Dünnschicht-chromatographie wurden die Molzahlen der Oligomeren nach Einstellung der Gleichgewichte bestimmt und daraus die Gleichgewichtskonstanten berechnet. Da eine Trennung bis zur Maltopentaose gelingt, konnten die Konstanten K_1 , K_2 , K_3 und aus der Gesamtmenge der Oligomeren vom Hexameren an aufwärts die mittlere Gleichgewichtskonstante \bar{K} für die höheren Oligomeren ermittelt werden. Für 23°C findet man $K_1 = 0,91$; $K_2 = 1,00$; $K_3 = 1,03$; $\bar{K} = 1,04$.

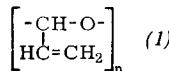
Weitere Versuche ergaben, daß das Enzym nicht auf Maltose spezialisiert ist, sondern die Einstellung der angegebenen Gleichgewichte auch mit reiner Maltotriose oder Maltotetraose als Substrat katalysiert. Die allgemeine Reaktionsgleichung lautet daher



Über den mit Säuren katalysierten Abbau von Poly-3,4-acrolein

R. C. Schulz, G. Wegner und W. Kern, Mainz

Durch anionische Polymerisation von Acrolein mit Natrium-cyanid unterhalb 0°C kann struktureinheitliches Poly-3,4-acrolein (1) hergestellt werden. Acrolein polymerisiert unter diesen Bedingungen ausschließlich über die C–O-Doppelbindung. Die Polymeren sind farblose Pulver, lösen sich in vielen organischen Lösungsmitteln und erweichen bei 70 bis



80°C . Im Gegensatz zu anderen polymeren Aldehyden, die sich oft schon bei Zimmertemperatur spontan zersetzen, zeigt Poly-3,4-acrolein eine bemerkenswerte Stabilität, es wird aber ebenfalls durch Säuren abgebaut. Dieser säurekatalysierte Abbau wurde viscosimetrisch verfolgt. Die kinetische Untersuchung ergab, daß der Abbau fast ausschließlich durch Kettenpaltung vor sich geht. Die Kettenpaltung hat keine Reißverschlußreaktion zur Folge. Die Aktivierungsenergie der Kettenpaltung beträgt in Dioxan 10,6 kcal/Mol und in Chloroform 12,8 kcal/Mol. Eine säurekatalysierte Depolymerisation tritt nur in untergeordnetem Maße auf. Sie wurde durch UV-spektroskopische Bestimmung des bei der Hydrolyse gebildeten monomeren Acroleins kinetisch verfolgt. Die Aktivierungsenergie der Depolymerisation beträgt 19,8 kcal/Mol.

Die Stabilität von Poly-3,4-acrolein gegen Säuren wird mit der Bildung eines resonanzstabilisierten, kationischen Bruchstückes erklärt; dadurch wird die Aktivierungsenergie für die Depolymerisation stark erhöht.

Chemische Relaxation der Strukturumwandlung von Biopolymeren

G. Schwarz, Göttingen

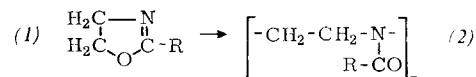
Strukturumwandlungen von Biopolymeren in Lösung bestehen im allgemeinen aus einer sehr großen Zahl von Elementarschritten. Die Anwendung von chemischen Relaxationsverfahren zur Erforschung der Kinetik solcher Prozesse führt auf Relaxationskurven mit einem komplizierten Spek-

trum von Relaxationszeiten, aus denen sich ein Mittelwert der Relaxationszeit bestimmen läßt. Mit Hilfe eines kinetischen Modells der Strukturumwandlung, bestehend aus schnellen Wachstums- und langsamen Keimbildungsschritten, gelingt es, diesen Mittelwert auch theoretisch zu ermitteln. Unter bestimmten Umständen können für dieses Modell auch ganze Relaxationskurven berechnet werden. Für den Fall der Helix-Knäuel-Umwandlung von Polypeptiden erhält man mittlere Relaxationszeiten in der Größenordnung von 10^{-7} Sekunden. Die bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse stehen damit im Einklang.

Über die Polymerisation der Δ^2 -Oxazoline

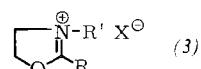
W. Seeliger und W. Thier, Marl

Δ^2 -Oxazoline (1) lassen sich durch kationische Katalysatoren in hochmolekulare Poly-N-acylähthylenimine (2) überführen.



Die Oxazolinpolymerisation ist exotherm, als Triebkraft ist die Umwandlung der Iminoester- in die energieärmere Amidstruktur anzusehen.

Die Δ^2 -Oxazoline polymerisieren erst oberhalb 110°C genügend schnell. Meist wird innerhalb weniger Stunden ein vollständiger Umsatz erreicht. Die Unterbrechung der Polymerisation bei unvollständigen Umsätzen liefert Produkte mit relativ niedrigen Werten der reduzierten Viscosität.



Als Katalysatoren sind Verbindungen der Formel (3) geeignet, die als solche eingesetzt oder durch Zugabe von starken Säuren, deren Estern oder Anhydriden zu den basischen Δ^2 -Oxazolinen in situ erzeugt werden können. R' ist dabei H, Alkyl oder Acyl und X^{\ominus} das schwach nucleophile Anion einer starken Säure. Wirksam sind auch Friedel-Crafts-Katalysatoren. Bewährt haben sich Schwefelsäure und Di-alkylsulfate, Sulfonsäuren und deren Alkylester, Alkyljodide, p-Toluolsulfosäure-benzoësäure-anhydrid, Jod, die kristallinen Salze von Δ^2 -Oxazolinen mit p-Toluolsulfosäure oder Perchlorsäure sowie BF_3 -Ätherat oder p-Nitrophenyldiazonium-fluoroborat.

Es wird ein Mechanismus der Δ^2 -Oxazolinpolymerisation vorgeschlagen, bei dem die aktiven Endgruppen aus Oxazoliniumkationen bestehen, die formal mit ihren Oxoniumgrenzstrukturen auf die basischen Monomermoleküle alkylierend wirken und so zur Bildung neuer Oxazoliniumkationen führen. Nach dieser Vorstellung sollten „lebende Polymere“ mit stabilen Endgruppen und enger Molgewichtsverteilung entstehen.

Zur Polymerisation wird in der Regel das unverdünnte Monomere eingesetzt, doch ist die Zugabe von Lösungsmitteln möglich.

Copolymerisation in Systemen mit einem Polymerisations-Depolymerisations-Gleichgewicht

P. Wittmer, Ludwigshafen

Eine der Voraussetzungen für die Gültigkeit der bekannten Copolymerisationsgleichung^[10] ist die Irreversibilität aller Wachstumsreaktionen. Ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, so muß die Depolymerisationsreaktion in Betracht gezogen werden. Für den Fall, daß der Wachstumsschritt der Homo-

polymerisation eines der beiden Monomeren (M_1) reversibel ist, wurde folgende Copolymerisationsgleichung abgeleitet:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1 + (r_1[M_1]/[M_2]) - (r_1K/[M_2])(1-x_1)}{1 + (r_2[M_2]/[M_1])}$$

Dabei ist K die Gleichgewichtskonstante zwischen Polymerisation und Depolymerisation und x_1 der Bruchteil der aktiven Ketten des Monomeren M_1 , der die Sequenzlänge 1 hat. Für x_1 gilt folgende Beziehung:

$$1-x_1 = \frac{r_1([M_1] + K) + [M_2]}{2r_1K} - \left[\left(\frac{r_1([M_1] + K) + [M_2]}{2r_1K} \right)^2 + \frac{[M_1]}{K} \right]^{1/2}$$

Die beiden Gleichungen enthalten drei Parameter, von denen nur zwei, nämlich die beiden r -Werte, frei verfügbar sind, der dritte (K) wird durch Gleichgewichtsmessungen festgelegt, die unabhängig vom Copolymerisationssystem durchzuführen sind.

Als Monomeres, dessen Polymerisation einem Gleichgewicht unterliegt, diente α -Methylstyrol. Die Konstanten K für verschiedene Polymerisationstemperaturen (0–100 °C) wurden aus der Literatur [11] entnommen. Co-monomere waren Methacrylsäuremethylester und Acrylnitril; die Polymerisationen wurden radikalisch bei Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt. Die neuen Gleichungen sind zur Beschreibung der Copolymerisation geeignet. Die Temperaturabhängigkeit der r -Werte lässt sich durch Arrheniusgeraden darstellen, wie dies von der Theorie gefordert wird.

[10] L. Küchler: Polymerisationskinetik. Springer, Berlin - Göttingen-Heidelberg 1951, S. 162.

[11] H. W. McCormick, J. Polymer. Sci. 25, 488 (1957).

Herstellung von „Sternpolymeren“ auf anionischem Wege

J.-G. Zilliox, D. Decker und P. Rempp, Straßburg (Frankreich)

Die Abwesenheit von spontanen Abbruchreaktionen bei anionischen Polymerisationen kann zu verschiedenartigen Synthesen dienen. Zur Herstellung von sternförmigen Polystyrolmolekülen kann man „lebendes“ Polystyrol mit einem polyfunktionellen Desaktivator, z. B. Tetrachlorkohlenstoff, Tribrommesitylen oder Tetrachlormethylsiloxan, reagieren lassen [12]. Die Desaktivierung verläuft jedoch nicht immer quantitativ, und außerdem können sterische Hinderungen eintreten. Im besten Falle ist die Zahl der miteinander verknüpften Polystyrolketten gleich der Funktionalität des Desaktivators.

Eine andere Methode zur Herstellung von Sternmolekülen wurde in unserem Laboratorium entwickelt: Divinylbenzol wird mit monofunktionellem „lebendem“ Polystyrol versetzt und block-copolymerisiert. Man weiß, daß die Polymerisation von Divinylbenzol zu einem vernetzten, unlöslichen Polymerisat führt. In unserem Falle aber bleibt das Polymerisat vollständig löslich, vorausgesetzt, daß die Menge des bifunktionellen Monomeren 30% der gesamten Substanzmenge nicht überschreitet. Die solvatisierten Polystyrolzweige sind für die Löslichkeit des an sich unlöslichen vernetzten Kerns verantwortlich.

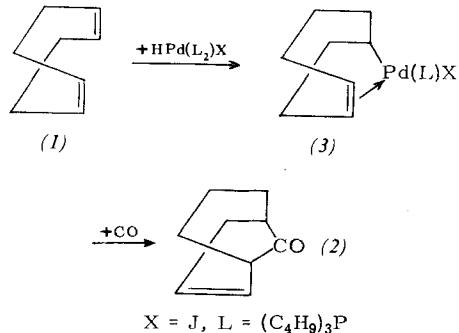
Der Verzweigungsgrad hängt von den experimentellen Bedingungen ab und kann hohe Werte erreichen. Die polymeren Produkte lassen sich durch Fällung fraktionieren. Die aufeinanderfolgenden Fraktionen bestehen aus Sternpolymeren, deren Verzweigungsgrade regelmäßig abnehmen. [VB 977]

[12] Siehe z. B. S. P. Siao Yen, Makromolekulare Chem. 81, 152 (1965).

RUNDSCHEAUS

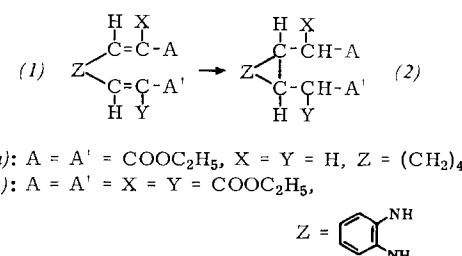
Lithium-hydrido-tris-tert.-butoxyaluminat ist ein selektives Reduktionsmittel für die Überführung von Phenylestern in Aldehyde unter milden Bedingungen. Dies konnten P. M. Weissman und H. C. Brown an Phenylestern aliphatischer Carbonsäuren zeigen. Die Ausbeuten betragen etwa 70%. Für aromatische und α, β -ungesättigte Säuren sowie Cyclopropancarbonsäuren ist diese Methode nicht geeignet, Beispiele: Hexansäure-phenylester \rightarrow Hexanal; Cyclohexan-carbonsäure-phenylester \rightarrow Cyclohexancarbaldehyd / J. org. Chemistry 31, 283 (1966) / -Bu. [Rd 462]

Die transanulare Addition von Kohlenmonoxid an Cycloocta-1,5-dien (1) beobachteten S. Brewis und P. R. Hughes. Reaktion von (1) mit CO in Tetrahydrofuran bei 150 °C und 1000 atm in Gegenwart von 1% eines palladiumhaltigen Katalysators gab in 40–50% Ausbeute Bicyclo[3.3.1]non-2-en-9-on



(2), daneben 45–50% Cycloocta-1,3-dien. (2) entsteht vermutlich über das Addukt (3). / Chem. Commun. 1966, 6 / -Ma. [Rd 455]

Die intramolekulare elektrolytische reduktive Kupplung aktierter Olefine zu cyclischen Verbindungen ist nach J. D. Anderson und M. M. Baizer ein neuer Weg zu deren Synthese. Beispielsweise liefert die Elektrolyse von 40 g Deca-2,8-dien-1,10-disäure-diäthylester (1a) in Acetonitril, Tetramethylammonium-p-toluolsulfonat und Wasser bei 2 A und -1,91 bis -1,96 V Kathodenspannung 13,4 g *trans*- und 5,3 g *cis*-Cyclohexan-1,2-bis-essigsäureäthylester (2a). Aus 40 g des



Tetraäthylester von o-Bis-(β -dicarboxyvinylamino)-benzol (1b) ließen sich analog 34,4 g des Tetraäthylesters von 2,3-Bis-(dicarboxymethyl)-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin (2b) gewinnen. An der Kupplungsreaktion sind wahrscheinlich keine Radikalzwischenstufen beteiligt. (A und A' : elektronenentziehende Gruppen; X und Y : elektronenentziehende Gruppen oder H.) / Tetrahedron Letters 1966, 511 / -Ma. [Rd 452]

Eine neue Isocyanate-Synthese unter milden Bedingungen aus primären Aminen, Kohlenmonoxid und $PdCl_2$ gelang E. W. Stern und M. L. Spector. Das $PdCl_2$ wird dabei zum Metall reduziert. Aus Anilin entsteht z. B. Phenylisocyanat in 68-